

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-216517

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/46

B01D 53/94

B01J 23/42

B01J 33/00

B01J 35/10

(21)Application number : 09-048620

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
WAKABAYASHI KATSUHIKO

(22)Date of filing : 05.02.1997

(72)Inventor : TAKESHIMA SHINICHI  
YAMASHITA TETSUYA  
TANAKA TOSHIKI  
IGUCHI SATORU  
WAKABAYASHI KATSUHIKO  
KISHIDA MASAHIRO

## (54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve durability and carrying efficiency by covering a catalytically active particle, which is exposed to the surface of a support, with the support at a specified ratio of the whole surface area, regarding an exhaust gas purifying catalyst produced by depositing the catalytically active particle on a support.

**SOLUTION:** This exhaust gas purifying catalyst is produced by depositing a catalytically active particle 3 on a support 1 and 20-90% of the whole surface area of the catalytically active particle 3 is covered with the support 1. That is, recessed parts 2 are formed in the support 1 and the catalytically active particle 3 is buried in the part while a part of the particle 3 being exposed to the surface. Since the catalyst is so constituted as to have such a structure in which the catalytically active particle 3 is captured by the support 1 and movement of the particle is inhibited, sintering and deterioration of the catalytic activity due to sintering are prevented and the durability is improved. The catalytically active metal particle to be deposited may be a composite body of a plurality of types of particles and, in this case, a material produced by arranging a second metal particle on the surface of a first metal particle, for example, arrangement of rhodium particle on platinum particle is used and alumina is used as the support.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3466856

[Date of registration]

29.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

**[Claim 1]** The emission-gas-purification catalyst to which the catalytic activity particle which it was supported by said support and has been exposed on the surface of support in the exhaust gas purification catalyst which made support support the catalytic activity particle which consists of a catalyst element or its compound is characterized by said support covering 20 - 90% of the total surface area.

**[Claim 2]** The emission-gas-purification catalyst according to claim 1 characterized by said catalytic activity particle being the configuration of having prepared the 2nd metal particles which have catalytic activity in the front face of the 1st metal particles which have catalytic activity.

**[Claim 3]** The emission-gas-purification catalyst according to claim 2 characterized by for said 1st metal particles being platinum, and said 2nd metal particles being rhodiums.

**[Claim 4]** The emission-gas-purification catalyst according to claim 1 characterized by making the reaction inhibitor which controls the reaction of said catalytic activity particle and support adhere to the front face of said support.

**[Claim 5]** The manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst characterized by to have the 1st process which makes a catalytic-activity particle support on said support, and the 2nd process which makes the same ingredient as that support, or an other-type ingredient adhere to the front face of said support which supported this catalytic-activity particle in the shape of [ of a monolayer or a double layer ] a film in the manufacture approach of an emission-gas-purification catalyst of making support supporting the catalytic-activity particle which consists of a catalyst element or its compound.

**[Claim 6]** The manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst characterized by making said support generate around the catalytic activity particle after setting the catalytic activity particle which consists of a catalyst element or its compound to the manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst which support is made to support and making a predetermined particle size deposit and condense said catalytic activity particle.

**[Claim 7]** The manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst characterized by to make support generate so that the micell which carries out churning mixing of the microemulsion containing said catalytic-activity particle which prepared the catalytic-activity particle which consists of a catalyst element or its compound to a predetermined particle size in the manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst which support is made to support into the surfactant containing said support element, and contains said catalytic-activity particle forms and said catalytic-activity particle may surround in this micell.

**[Claim 8]** The manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst characterized by making said support generate around the catalytic activity particle after making a predetermined particle size deposit and condense the catalytic activity particle which consists of a compound of at least two sorts of elements of platinum, a rhodium, and the palladium, or each of those elements in the manufacture approach of an emission-gas-purification catalyst of making support supporting the catalytic activity particle which consists of a catalyst element or its compound.

**[Translation done.]**

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for purifying the exhaust gas discharged [ especially ] by the internal combustion engine of a car about the catalyst for purifying exhaust gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the thing of a configuration of having made support, such as an alumina, support catalyst elements, such as platinum, and palladium or a rhodium, is known as this kind of an emission-gas-purification catalyst. Although when a catalyst particle maintains a predetermined particle size and is distributing to homogeneity to some extent shows high purification capacity with such an emission-gas-purification catalyst Sintering of a catalyst particle advancing gradually and having un-arranged [ to which degradation of a catalyst becomes intense ], since it is the elevated-temperature ambient atmosphere of hundreds of times, and also the engine with which lean burn operation which enlarged the air-fuel ratio recently is performed is also developed and the operating environment is made into the environment of a high oxygen density consequently.

[0003] Conventionally, the technique which controls condensation of a catalyst particle is examined variously, for example, the catalyst of a configuration of having distributed magnesium and having made it adhere to on catalytic activity component particles, such as platinum and palladium, is indicated by JP,3-186347,A. This is considered to prevent the condensation by making magnesium dissolve to catalytic activity particles, such as palladium.

[0004] Moreover, the emission-gas-purification catalyst which covered with Seria (CeO<sub>2</sub>) the whole alumina which supported platinum and this is indicated by JP,8-131830,A. And with the catalyst indicated by this official report, it is supposed that oxidation of platinum and gaseous-phase migration of the platinum accompanying it are prevented, consequently sintering of platinum will be prevented according to an oxygen occlusion operation of Seria.

[0005] Furthermore, melt a metal alkoxide gradually under existence of water in the dispersion liquid of the ultrafine particle which has catalytic activity, JP,7-246343,A is made to produce hydrolysis of a metal alkoxide, and the manufacture approach of a catalyst of making the metallic oxide of colloid generating by this is indicated. And the example which obtains the about 20-40nm silica gel particle which supported the 4nm (nano meter) platinum particle or the rhodium particle as the example is shown.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, although sintering of the noble-metals particle used as a catalyst particle has sintering by the particle migration which takes place from whenever [ low-temperature ] comparatively, and sintering by the atomic migration which takes place by high temperature comparatively Invention indicated by JP,3-186347,A mentioned above Since there is no function which prevents condensation of a catalytic activity particle by dissolution of magnesium, and prevents or controls the migration of a particle itself, the inclination to be fully unable to prevent sintering necessarily but for catalytic activity to fall with time amount is large.

[0007] Moreover, with the catalyst indicated by above-mentioned JP,8-131830,A, the peak concentration of oxygen is reduced according to an oxygen occlusion operation of Seria, and it is PtO<sub>2</sub> by this. Although gaseous-phase migration is prevented, it was difficult to prevent the particle migration produced in whenever [ low-temperature ] from it, and it had after all the problem to which activity falls gradually by sintering of catalyst particles, such as platinum.

[0008] Although support will be generated by the manufacture approach of the catalyst indicated by further above-mentioned JP,7-246343,A after generating an ultrafine particle with catalytic activity In order to melt the metal alkoxide of a support raw material in the dispersion liquid of the ultrafine particle It is difficult to obtain the metallic-oxide particle to which particle size was equal, and since it becomes the structure where the ultrafine particle which has catalytic activity in the front face of the metallic-oxide particle was made to adsorb, it is difficult to give the function

which prevents or controls migration of a catalyst particle, especially particle migration. Therefore, also in the catalyst acquired by this approach, it is difficult to control sintering of a catalyst particle by leaps and bounds, and there was room which should still improve.

[0009] This invention aims at offering the approach of manufacturing the emission-gas-purification catalyst which makes the above-mentioned situation a background, is made, can control the particle size of a catalyst element particle, and the gestalt of support, and can be excellent in endurance, and can raise support effectiveness, and its catalyst.

[0010]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effectiveness] In order to attain the above-mentioned purpose, invention of claim 1 is an emission-gas-purification catalyst to which the catalytic activity particle which it was supported by said support and has been exposed on the surface of support is characterized by said support covering 20 - 90% of the total surface area in the exhaust gas purification catalyst which made support support the catalytic activity particle which consists of a catalyst element or its compound.

[0011] While extent of exposure here of a catalytic activity particle measures particle size by the transmission electron microscope (TEM) dark field image as an example, by the chemisorption of carbon monoxide gas, it makes a carbon monoxide molecule stick to the front face of a catalytic activity particle, can ask for the surface area (atomic number) of the catalytic activity particle which has come out from the amount of adsorption to the front face, and can ask for the particle size of a catalytic activity particle after this, and can express it as a ratio of such particle size. Namely, rate of exposure = (particle size by TEM observation) / (particle size by CO adsorption)

Therefore, with the catalyst of this claim 1, since it will be greatly buried in support by the catalytic activity particle and migration of that catalytic activity particle is prevented by support, the fall of the catalytic activity resulting from sintering and it is prevented. That is, endurance improves.

[0012] Moreover, invention of claim 2 is considered as the configuration in which the catalytic activity particle in claim 1 prepared the 2nd metal particles which have catalytic activity in the front face of the 1st metal particles which have catalytic activity.

[0013] Therefore, it can consider as the catalyst from which catalytic activity with the 2nd high metal particles prepared on the 1st metal particles was shown in addition to producing the same operation as invention of claim 1 consequently which the amount of the 2nd metal particles excelled [ invention / of claim 2 ] in activity as a whole at least. That is, the amount of the catalyst element used is reducible.

[0014] Furthermore, invention of claim 3 uses said 1st metal particles in claim 2 as platinum, and makes said 2nd metal particles a rhodium.

[0015] Therefore, in invention of this claim 3, since the reaction of a rhodium and support is prevented and a rhodium can be maintained in the particle condition, if that support effectiveness can be raised and it puts in another way, the amount of the rhodium used is reduced, and it can be made cheap, without reducing catalytic activity.

[0016] Invention of claim 4 is characterized by being the structure where the reaction inhibitor which controls the reaction of the support and catalytic activity particle was made to adhere to the front face of the support of claim 1.

[0017] Therefore, according to invention of claim 4, in addition to the same operation as invention of claim 1, the reaction of a catalytic activity particle and support can be prevented, and a catalytic activity particle can be maintained in the condition that activity is high, consequently the endurance as the whole catalyst can be raised.

[0018] On the other hand, invention of claim 5 is the approach characterized by to have the 1st process which makes a catalytic-activity particle support on said support, and the 2nd process which makes the same ingredient as that support, or an other-type ingredient adhere to the front face of said support which supported this catalytic-activity particle in the shape of [ of a monolayer or a double layer ] a film in the manufacture approach of an emission-gas-purification catalyst of making support supporting the catalytic-activity particle which consists of a catalyst element or its compound.

[0019] Therefore, according to invention of claim 5, with the ingredient made to newly adhere at the 2nd process, a catalytic activity particle can be embedded so that whenever [ exposure ] (whenever [ covering ]) may become a predetermined value, consequently migration of a catalytic activity particle can be controlled or prevented, and the fall of the endurance by sintering can be prevented.

[0020] Moreover, invention of claim 6 is the manufacture approach of an emission-gas-purification catalyst of making support supporting the catalytic activity particle which consists of a catalyst element or its compound, and after it makes a predetermined particle size deposit and condense said catalytic activity particle, it is an approach characterized by making said support generate around the catalytic activity particle.

[0021] Therefore, according to invention of claim 6, a catalytic activity particle can be embedded into support so that whenever [ exposure ] (whenever [ covering ]) may become a predetermined value, consequently migration of a catalytic activity particle can be controlled or prevented, and the fall of the endurance by sintering can be prevented.

[0022] It is the approach characterized by to make support generate so that the micell which carries out churning mixing of the microemulsion containing said catalytic-activity particle which invention of claim 7 is furthermore the manufacture approach of an emission-gas-purification catalyst of making support supporting the catalytic-activity particle which consists of a catalyst element or its compound, and was prepared to a predetermined particle size into the surfactant containing said support element, and contains said catalytic-activity particle forms and said catalytic-activity particle may surround in this micell.

[0023] Therefore, since hydrolysis of a support element advances by the interface of the microemulsion containing a catalytic activity particle according to invention of this claim 7, support generates so that a catalytic activity particle may be embedded, and, moreover, support grows very greatly to a catalytic activity particle. Consequently, the catalyst acquired by the approach of this invention becomes the structure which embedded the catalytic activity particle so that it might become whenever [ predetermined exposure ] (whenever [ covering ]) into support, and can be made into the catalyst which prevents particle migration and sintering cannot produce easily.

[0024] And invention of claim 8 is the manufacture approach of an emission-gas-purification catalyst of making support supporting the activity particle which consists of a catalyst element or its compound, and after it makes a predetermined particle size deposit and condense the catalytic-activity particle which consists of a compound of at least two sorts of elements of platinum, a rhodium, and the palladium, or each of those elements, it is an approach characterized by to make said support generate around the catalytic activity particle.

[0025] Therefore, according to invention of claim 8, it can consider as the structure where other catalytic activity particles were made to adhere on any one sort of catalytic activity particles, and the catalyst which controls the reaction of these other catalytic activity particles and support in connection with it, and can maintain the catalytic activity in the high condition is acquired.

[0026]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained still more concretely below. Although the emission-gas-purification catalyst of this invention makes support support a catalytic activity particle and is the same as that of the thing conventional at this point, the gestalt of that support is characteristic and 20 - 90% of the total surface area of a catalytic activity particle is covered with support in this invention. If it puts in another way, the catalytic activity particle is supported by the condition of having been buried in support so that the rate of exposure may become 10 - 80%. If this is illustrated notionally, it will be as (A) of drawing 1 , and will be the gestalt buried in the condition that a crevice 2 is formed in support 1 and the catalytic activity particle 3 exposed the part here. Here, the particle size of the catalytic activity particle 3 is about 1-3nm.

[0027] As contrasted with this, the gestalt of support of the conventional catalytic activity particle is notionally shown in (B) of drawing 1 . When support 1a is made to support catalytic activity particle 3a by the sinking-in method, this is an example at the time of making catalytic activity particle 3a stick to support 1a, and is a gestalt with which catalytic activity particle 3a has adhered to the front face of support 1a it can be relatively considered to the magnitude of catalytic activity particle 3a that is a flat side.

[0028] Therefore, with the catalyst of this invention, in the catalytic activity particle, it catches mechanically and has the so-called structure which prevented that migration by support. On the other hand, with the conventional catalyst, many of catalytic activity particles are only arranged on the substantial flat surface, and the degree of freedom of the migration is high.

[0029] Moreover, having covered 20 - 90% of the total surface area (20 - 90% of coverage) of a catalytic activity particle by support by this invention is based on the following reasons. When the support gestalt which made the catalytic activity particle buried in support can be made by the so-called microemulsion method later mentioned as an example and shows the relation between the mean particle diameter of the catalytic activity particle in that case (platinum particle as an example), and coverage, it is as drawing 2 . In addition, in drawing 2 , \*\* mark shows a new condition and \*\* mark shows 700 degrees C of conditions after heating for 48 hours in air. If coverage is lower than 20% so that it may be known from this drawing 2 , increase of the particle size after heating will be remarkable, and the sintering prevention effectiveness will no longer be acquired fully.

[0030] On the other hand, the result of having measured 50% purification temperature of the nitrogen oxides by the platinum catalyst is shown in drawing 3 . If coverage exceeds 90% so that it may be known from this drawing 3 , purification temperature will become high, and catalytic activity falls from the beginning and stops being suitable for practical use. Therefore, coverage was made into 20 - 90% in this invention. In addition, coverage is called for as % (rate of 100-exposure) here based on the rate of exposure mentioned above.

[0031] Moreover, the metallic element made into the catalytic activity particle in this invention is the metal or metallic-oxide particle which contains platinum (Pt), a rhodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), a ruthenium (Ru), an osmium



(Os), gold (Au), silver (Ag), etc. more than a kind. Moreover, the support used by this invention is a metallic oxide which contains various kinds of aluminas, a titania, a silica, a zirconia, a sericite, a magnesia, tin oxide, antimony oxide, etc. more than a kind.

[0032] Furthermore, by this invention, the metal particles with the catalytic activity supported may compound two or more kinds of particles, and are taken as the configuration which has arranged the 2nd metal particles on the front face of the 1st metal particles in that case. As notionally shown in drawing 4, the most typical example arranges the rhodium particle 4 on the platinum particle 3, and is an example using the alumina as support 1. When the compatibility of the other type metal particles and support which are supported by the noble-metals particle by making such other type metal support noble metals into a catalytic activity particle is high, these other type metal particles can prevent reacting with support and losing catalytic activity, and can raise the support effectiveness of metal particles. If it puts in another way, the high catalyst of the exhaust gas decontamination capacity force can be acquired by a small amount of catalytic activity particle.

[0033] Even if it is the case where two or more kinds of such catalytic activity ingredients are used, each above-mentioned metal and above-mentioned metallic oxide which were illustrated can be used choosing them suitably. If the combination is illustrated, it can consider as the configuration which made the rhodium particle support on the above-mentioned platinum particle, the configuration which made the rhodium particle support on a palladium particle, and the configuration which made the palladium particle support on a platinum particle. It is for preventing that a rhodium becomes the structure which spread on the surface of the alumina, and arranging this on other metal particles when using a rhodium loses catalytic activity since the compatibility of metallic oxides, such as a common alumina as support, and a rhodium is high among these. Furthermore, the former is [ the latter of the quantitative rate (weight rate) of metal particles and the other type metal particles supported by this ] the rate of "1" to "6" as an example.

[0034] When there is what has high compatibility with metallic oxides, such as an alumina which constitutes support, in the metal which has catalytic activity as mentioned above and the combination of such catalyst matter and the support matter is adopted, the catalyst matter may spread widely on the surface of support, and catalytic activity may fall. In order to prevent this, in addition to the structure which covers a catalytic activity particle with the support mentioned above, the emission-gas-purification catalyst of this invention can make the matter which controls a reaction with support the structure alternatively formed in the perimeter of a catalytic activity particle on the surface of support.

[0035] the case where it considers as such structure -- a catalyst noble-metals particle -- as an example -- the particle size of 2-10nm -- preparing -- the perimeter -- a reaction inhibitor -- concentration -- it is made to support highly Various kinds of metals or metallic oxides which were mentioned above as the catalyst noble-metals particle can be used. Moreover, as a reaction inhibitor, compounds, such as barium, a zirconium, a lanthanum, neodymium, PURASEOSHIUMU, and silicon, are employable. When palladium is adopted as a catalyst metal and a rhodium is used as a catalyst metal among these, using a barium compound as a reaction inhibitor, it is desirable to use a zirconium compound as a reaction inhibitor.

[0036] If the structure which supported the reaction inhibitor to the catalytic activity particle is shown notionally, it is as drawing 5, for example, it is the structure where the barium-carbonate layer 6 was formed in the perimeter of the palladium particle 5 among the front faces of support 1. In addition, the quantitative rate (weight rate) of a catalytic activity particle and a reaction inhibitor makes the latter "50" extent to "1" of the former.

[0037] The manufacture approach of the emission-gas-purification catalyst by this invention is explained below. As mentioned above, the coverage of the catalytic activity particle by support is 20 - 90%, and the emission-gas-purification catalyst of this invention can take the approach of forming a film in the front face of the powder which supported the catalytic activity particle further, when manufacturing this. That is, as the 1st process, the powder which made support support a catalytic activity particle is made. The noble metals which can be used as the catalytic activity particle or a metallic oxide, and the metallic oxide which can be used as support are as having mentioned above, respectively.

[0038] The solution containing the catalytic activity particle which consists of a catalyst element or its compound can be made to support a catalytic activity particle with this 1st process on support by agitated and mixing support powder by making a catalytic activity particle adhere to support, and performing suitable processing of reduction etc. after that. In that case, what is necessary is it to be desirable to prepare the particle size of a catalytic activity particle to about 2-10nm, and just to carry out reduction processing, after using a dinitro ammine Pt solution as processing for it in the case of for example, platinum powder and mixing gamma-alumina powder to this. The reduction processing is good by proper approaches, such as hydrogen reduction. In addition, about platinum, a tetra-ammine Pt solution etc. can be used as a solution which can return and can generate a catalytic activity particle. Moreover, about a rhodium, a rhodium chloride solution, a nitric-acid rhodium solution, etc. can be used. Furthermore about palladium, a palladium-chloride

solution, a palladium nitrate solution, etc. can be used.

[0039] Moreover, the above-mentioned powder which made the catalytic activity particle support is agitated and mixed, and a support element is made to newly adhere to the solution containing a support element at the 2nd process. The concentration of a solution can adjust the amount of support of the new support in that case. When making an alumina into support, specifically, the solution which dissolved aluminum isopropoxide in the cyclohexane can be used. In addition, aluminum butoxide etc. can be used. The film furthermore formed newly at the 2nd process is a monolayer or a double layer, for example, is the thing of the thickness of several nm order which is extent to which two or more atoms were piled up, and the powder which is a base material hits unit surface area ( $1\text{m}^2/\text{g}$ ), and it is made into about five to 20xten - three mols. Consequently, the coverage of a catalytic activity particle becomes 20 - 90%.

[0040] The microemulsion method is explained below. The microemulsion method in this invention produces hydrolysis of the compound of a support element in the interface of the micell which is agitated and mixed and contains that catalyst element in the solution which contains the support element for the microemulsion containing precipitate of a catalyst element or its compound. That is, a support element or its compound is the approach of mixing the above-mentioned microemulsion and making support generating around precipitate of a catalyst element or its compound in the environment which exists so much relatively, or the environment where the concentration is high. therefore, to the particle size of a catalytic activity particle, the particle size of the powder of the catalyst metal support support obtained is boiled markedly, it is large and the catalytic activity particle is distributing it to homogeneity mostly. In addition, the degree of the distribution is 20% as an example.

[0041] By the approach of this invention, the water solution containing the water-soluble metallic compounds of a catalyst element uses the microemulsion which exists as an ultrafine particle-like drop, and precipitates, or returns and insolubilizes those metallic compounds, and the dispersion liquid which distributed the solution containing that catalyst element that insolubilized as an ultrafine particle-like drop (microemulsion) are used. What is illustrated by JP,7-246343,A mentioned above can be used for the metal salt used as the source of a catalyst metal, and a chlorination Pt acid solution, a chlorination Rh acid solution, a dinitro ammine Pt solution, a nitric-acid Rh solution, a nitric-acid Pd solution, a chlorination Pd solution, a tetra-ammine Pt solution, etc. can be used for it.

[0042] Moreover, when producing the precipitate which contains a catalyst metallic element in the drop of the shape of an above ultrafine particle, the microemulsion of an ammonium chloride can be used and precipitate of Pt ammonium chloride and Rh ammonium chloride can be produced. Moreover, when carrying out reduction processing and making the particle of a catalyst metal generate, the dinitro ammine Pt, a nitric acid Pt, a nitric acid Rh, a nitric acid Pd, etc. can be returned, and those particles can be made to generate by a hydrazine and 1 hydrate. In that case, a hydrazine and 1 hydrate is used as microemulsion. As an approach for the reduction processing of those other than this, it is the approach of returning with a sodium borohydride, and  $\text{H}_2$ . The approach of returning by bubbling of gas etc. can be mentioned.

[0043] What is necessary is for precipitate to condense and to make it big and rough with the passage of time, and just to control the time amount which produces precipitate, in order to obtain the catalytic activity particle of the particle size made into the purpose, since the particle size of the catalytic activity particle obtained in connection with it also becomes large so that the example of platinum is shown in drawing 6 when producing precipitate using an above-mentioned solution. Moreover, since the particle size of a particle increases by churning mixing time with a reducing agent when generating a catalytic activity particle by returning, particle size is controllable by the reduction processing time after all.

[0044] The organic solvent used as the dispersion medium of the above-mentioned microemulsion is independent about a kind of ketones, such as linear alcohols, such as hydrocarbons, such as a cyclohexane and benzene, and a hexanol, and an acetone, or what was indicated by JP,7-246343,A mentioned above can be used, for example, two or more kinds can be used for it, mixing suitably. Moreover, what was indicated by above-mentioned JP,7-246343,A also about the surfactant can be used, it is independent, or the RIECHIREN glycol-p-nonylphenyl ether (it is written as NP-5), the pentaethylene glycol DESHIRU ether, the G 2-ethylene hexyl sulfo sodium succinate, a cetyl trimethylammonium star's picture, etc. can be mixed and used.

[0045] A characteristic process is carrying out churning mixing of the microemulsion containing precipitate of a catalyst metal or a particle gradually to metal alkoxide dispersion liquid by the approach of this invention. This is opposite to carrying out churning mixing of the metal alkoxide dispersion liquid gradually to the dispersion liquid of microemulsion in invention indicated by above-mentioned JP,7-246343,A. Therefore, by the approach of this invention, the microemulsion containing a catalytic activity particle will be immersed in the thick environment of a metal alkoxide.

[0046] A metal alkoxide is hydrolyzed and support is made to generate by doing in this way by the interface of a micell with precipitate of catalyst metallic compounds (or complex) or a catalytic activity particle. If the metal alkoxide used by this invention is illustrated, they will be aluminum isopropoxide, titanium isopropoxide, and a zirconium. They are t-



butoxide, a tetra-ethoxy silane, etc.

[0047] It is supported with the gestalt with which support generated so that precipitate of the catalyst metal in a micell or a particle might be surrounded, consequently the catalyst metal was buried in support by hydrolysis of a metal alkoxide. It hydrolyzes so that the coverage of the catalytic activity particle may become 20 - 90%. This coverage can be controlled by the conditions of hydrolysis and controls coverage to an expected value by adjusting the class of surfactant, the amount of water, pH, etc. suitably.

[0048] In addition, the catalyst metallic element in the above-mentioned microemulsion is not limited to one kind, and may make two or more kinds of catalyst metallic element, or its compound exist as precipitate or a particle. What is necessary is to distribute two or more kinds of water-soluble metal solutions in dispersion liquid in the shape of an ultrafine particle, and to settle this, or to return, and just to deposit this as a particle. In that case, it can consider as the structure where one metal particles were made to support the metal particles of another side by adjusting the concentration of each water-soluble metal solution, and if the condition of having made support buried is made to support with the approach which mentioned this above, compatibility with support can control the reaction of a strong catalyst metal and support. Consequently, the support effectiveness of a catalyst metal can improve and the catalyst the amount used excelled [ catalyst ] in the activity as the whole at least can be acquired.

[0049] The example of the emission-gas-purification catalyst of this invention and the example of that manufacture approach are shown below.

[0050]

[Example 1] It is immersed into the dinitro ammine Pt solution containing the platinum (Pt) of the specified quantity for 1 hour, stirring gamma-alumina powder, and after filtration and desiccation, temporary baking is carried out and a Pt/gamma-alumina catalyst is acquired.

[0051] The catalyst is calcinated in 1-hour air at 600 degrees C, it returns at 400 degrees C in a hydrogen air current after that, and Pt particle is made to generate. The diameter of Pt particle at this time is about set to about 2nm.

[0052] In the liquid which dissolved this powder in the next and dissolved aluminum TORIISO propoxide in the cyclohexane, fixed time amount immersion is carried out and powder is filtered. The weight increment at this time turns into a part for the newly supported aluminum. aluminum mol concentration of aluminum TORIISO propoxide / cyclohexane solution is adjusted, and the amount of aluminum support is adjusted. The amount of aluminum support at this time turns into the amount of support of one layer - several layers on the alumina of 200m<sup>2</sup> / g about by 0.1-0.4 (mol / 2031 mols of aluminum). Then, it calcinates and considers as a catalyst. In addition, the amount of support of Pt is 2 g/l (1l. of support).

[0053]

[Example 2] It is an example of the microemulsion method. A chlorination Pt acid 5wt% solution is put in into 0.5M (M is a mol/liter) and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion (microemulsion 1) is made. Next the solution containing the ammonium chloride of a 3 time mol of Pt molar quantity is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion (microemulsion 2) is made. The W/O value at this time is adjusted to 2 to about 20, respectively. In addition, a W/O value is the number of mols of the drop to one mol of surfactants.

[0054] the next -- these microemulsion 1 and 2 -- mixing -- a room temperature -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, precipitate of Pt ammonium chloride is generated, and this precipitate is condensed with time amount and becomes big and rough. (This stirring is about performed for 10 minutes.)

The microemulsion containing this precipitate is supplied stirring to an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, a hydrolysis reaction occurs by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has precipitate at this time, it is compounded so that the alumina generated by hydrolysis around the precipitate particle may enclose a particle to some extent (twenty percent - 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0055] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. In addition, the mean particle diameter of Pt particle was 1.5nm, and the amount of support was 2 g/l (1l. of support).

[0056] The catalyst engine performance after a heat deterioration property and heat deterioration was investigated about the catalyst acquired in an above-mentioned example 1 and an above-mentioned example 2, and the catalyst which made the alumina support Pt by the sinking-in method as a conventional example 1. In addition, the amount of support of platinum made both each example and the conventional example 2 g/l (1l. of support). In air, the heat deterioration

property was heated at 700 degrees C, and was checked with change of the particle size for every time amount. In addition, the TEM dark field image performed measurement of particle size. A measurement result is shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

	平均Pt粒子径 (nm)			
	初期	2 h	12 h	48 h
含浸法 (従来例1)	0.8	1.5	3.0	5.0
後アルミナコート法 (実施例1)	1.5	2.4	2.5	2.5
マイクロエマルジョン法 (実施例2)	1.5	2.1	2.1	2.1

With the catalyst of the example 1 by this invention, and an example 2, although it increased 40 to 60% when the particle size of the platinum which is a catalytic activity particle passed for about 2 hours, it was stabilized without increasing more than it, and it was admitted that sintering was not advancing, so that it might be known from Table 1. This is considered to be because for the platinum particle to be buried in support and for the migration to be prevented. On the other hand, in the conventional example 1, when the particle size of a platinum particle increased with the passage of time and 48 hours passed, it increased 62.5 times of the original particle size, and it was admitted that sintering was advancing.

[0058] Moreover, it measured about the pre-heating engine performance after heat deterioration. That is, it maintained at 700 degrees C in air for 48 hours, and after that, the exhaust gas whose concentration of a hydrocarbon, carbon monoxide gas, and nitrogen oxides is 5000ppmC(s), 5000 ppm, and 4000 ppm, respectively was made to penetrate, and purification temperature was measured each 50%. A measurement result is shown in Table 2.

[0059]

[Table 2]

	50%浄化温度 (°C)		
	炭化水素	CO	NO <sub>x</sub>
含浸法 (従来例1)	345	324	355
後アルミナコート法 (実施例1)	267	233	256
マイクロエマルジョン法 (実施例2)	275	246	260

The emission-gas-purification catalyst of this invention fully showed the purification engine performance at low temperature as compared with the former so that it might be known from Table 2. It is thought that there is little degradation even if the emission-gas-purification catalyst of this invention is exposed to high temperature, and sintering is not advancing from this.

[0060] The example which next made two kinds of catalyst metals support in the same particle is shown.

[0061]

[Example 3] The mixed solution (concentration 5wt%) of a chlorination Pt acid and a chlorination Rh acid is adjusted by the support quantitative ratio of Pt and Rh. The solution is added stirring in 0.5M and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion (microemulsion 1) is made. The solution containing the ammonium chloride of a 3 time mol of the molar quantity which added Pt and Rh next is adjusted, it stirs and adds in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion (microemulsion 2) is made. The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20.

[0062] the next -- these microemulsion -- mixing -- a room temperature -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, the salt of Pt and Rh generates an ammonium chloride and precipitate, and this precipitate is condensed with time amount and becomes big and rough. (This stirring is about performed for 10 minutes.)

It supplies stirring the microemulsion containing this precipitate in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has precipitate at this time, the alumina generated by hydrolysis around the precipitate particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes

several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0063] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. The mean particle diameter of a Pt-Rh particle was 1.5nm, and the amount of support was 2 g/l (1l. of support).

[0064]

[Example 4] It is the preparation by reduction. It adds stirring a dinitramine Pt5wt% solution and a nitric-acid Rh5wt% solution in the specified quantity, 0.5M, and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 1). Next the solution containing a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of the molar quantity of Pt and Rh is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively.

[0065] the next -- these microemulsion -- mixing -- 50 degrees C -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, a Pt-Rh particle generates, and this particle is condensed with time amount and becomes big and rough. (This stirring is about performed for 3 - 10 minutes.)

The microemulsion containing this precipitate is supplied stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a Pt-Rh particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0066] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. The mean particle diameter of a Pt-Rh particle was 1.5nm, and the amount of support was 2 g/l (1l. of support).

[0067] The pre-heating engine performance (50% purification temperature) in theoretical-air-fuel-ratio feedback was measured about the catalyst acquired in these examples 3 and the example 4. Moreover, the trial same about the catalyst (Rh is not settled) (example 2 of a comparison) which settled only the catalyst which was combined and was created by the sinking-in method as the conventional example 2 and a conventional example 3, the catalyst (example 1 of a comparison) which supported only Pt with the same approach as an example 3, and Pt by the same approach as an example 3 was carried out. In addition, the amounts of support of each component are Pt1.2 g/l (1l. of support), Rh0.1 g/l (1l. of support), and gamma-alumina 120 g/l (1l. of support). The concentration of the hydrocarbon of exhaust gas, carbon monoxide gas, and nitrogen oxides is 5000ppmC(s), 5000 ppm, and 4000 ppm, respectively, and space velocity was set to 25000/hr. A result is shown in Table 3.

[0068]

[Table 3]

	50%净化温度 (°C)		
	炭化水素	CO	NO <sub>x</sub>
従来例2	242	218	243
従来例3 (Pt 1.2 g/l, Rh 0.1 g/l)	221	206	212
実施例3	209	191	196
実施例4	201	187	190
比較例1	250	221	256
比較例2	245	222	242

If the amount of support of a rhodium is the same according to the emission-gas-purification catalyst by this invention so that it may be known from the measurement result shown in Table 3, about nitrogen oxides, the improvement effectiveness of about 20 - 22% of purification engine performance will be accepted [ hydrocarbon / gas / carbon monoxide ] about 13 to 15% about 15 to 17%. Moreover, even if it compares with a catalyst conventionally which increased the quantity of the amount of support of a rhodium 4 times from the thing of this invention, the improvement effectiveness of about 5 - 8% of purification engine performance is accepted.

[0069] Moreover, although the catalyst engine performance improves by using a rhodium together so that it may be known from the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison, in the example 2 of a comparison (a platinum particle is not made to support a rhodium) which is not settling the rhodium, the engine performance is inferior

to the catalyst by this invention. A rhodium reacts with the alumina which is support and this is considered to be because for activity to be lost.

[0070]

[Example 5] It is the example which generates a Pt/Pd particle by reduction. It adds stirring a dinitramine Pt5wt% solution and a nitric-acid Pd5wt% solution in the specified quantity, 0.5M, and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 1). The solution which contains next a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of the molar quantity which added Pt and Pd is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively.

[0071] the next -- these microemulsion -- mixing -- 50 degrees C -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, a Pt-Pd particle generates, and this particle is condensed with time amount and becomes big and rough. (This stirring is about performed for 3 - 10 minutes.)

The microemulsion containing this precipitate is supplied stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is about hydrolyzed for 10 minutes. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a Pt-Pd particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). Then, it washes several times by centrifugal separation and ethanol. It dries next for 12 hours.

[0072] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. The particle size of a Pt-Pd particle was 3nm, and the amount of support was 3 g/l (1l. of support).

[0073] With the catalyst acquired in this example 5, Pt particle was very detailed, and it was supported after having been covered by the alumina which is support, and it was hard to produce sintering, and high endurance was shown as compared with the catalyst acquired by the conventional sinking-in method. Moreover, when Pd particle served as structure supported by Pt particle by being stabilized, it was able to combine with the prevention effectiveness of sintering and the emission-gas-purification engine performance was able to be raised.

[0074]

[Example 6] It is the example which generates a Pd-Rh particle by reduction. It adds stirring a nitric-acid Pd5wt% solution and a nitric-acid Rh5wt% solution in the specified quantity, 0.5M, and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 1). The solution which contains next a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of the molar quantity which added Pd and Rh is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively.

[0075] the next -- these microemulsion -- mixing -- 50 degrees C -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, a Pd-Rh particle generates, and this particle is condensed with time amount and becomes big and rough. (This stirring is about performed for 3 - 10 minutes.)

The microemulsion containing this precipitate is supplied stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a Pd-Rh particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours. After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. The particle size of a Pd-Rh particle was 3nm, and the amount of support was 3 g/l (1l. of support).

[0076] With the catalyst acquired in this example 6, it could become the structure where Rh particle was supported by the front face of Pd particle, consequently the reaction of palladium and the alumina which constitutes support could be prevented, the activity of Rh particle could be maintained, and having excelled in the reducibility ability of the nitrogen oxides (NOx) at the time of operating a gasoline engine near theoretical air fuel ratio was admitted. On the other hand, with the catalyst acquired by the conventional sinking-in method, the reaction of a rhodium and support arose violently and the structure where Rh particle had adhered to the front face of Pd particle was not accepted.

[0077] The example of the catalyst which prevented the reaction of a catalyst element and oxide support next, and its process is shown.

[0078]

[Example 7] A nitric-acid Pd5wt% solution is added stirring in 0.5M and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold

microemulsion is made (microemulsion 1). Next the solution containing a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of Pd molar quantity is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively. [0079] the next -- these microemulsion -- mixing -- 40 degrees C -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, Pd is returned, Pd particle generates, it condenses with time amount, and particle diameter becomes large. (This stirring is about performed for 3 - 10 minutes.) At this time, the magnitude of a particle is 3nm about.

The microemulsion containing this Pd particle is supplied stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0080] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. The amount of support of Pd is 2g (1l. of support)/l.

[0081] It examined [ catalyst / this ] about the oxidation warming-up property of a hydrocarbon. Moreover, it examined similarly about each of the catalyst (conventional example 4) which carried out 2 g/l (1l. of support) support of the Pd by the conventional sinking-in method for the comparison, and the catalyst (conventional example 5) which carried out 5 g/l (1l. of support) support. In addition, for the amount of support of gamma-alumina, 120 g/l (1l. of support) and space velocity are [ a test condition ] 25000/hr and O<sub>2</sub>. The concentration of a hydrocarbon (C three H<sub>6</sub>) is 2000pmC(s) 6%. A result is shown in Table 4.

[0082]

[Table 4]

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 50%浄化温度 (°C)
従来例 4	245
従来例 5 Pd 5 g/l 担持	190
実施例 7	194

As shown in this table 4, the catalyst of this invention had a small particle size of Pd particle, and since it was supported by the condition of having been buried in support, improvement in 20% or more of engine performance was accepted to the conventional catalyst, and the almost same engine performance as the conventional example 5 which made the amount of support of Pd 2.5 times was able to be obtained. Therefore, according to this invention, the amount of the catalyst metal used is reducible.

[0083]

[Example 8] A nitric-acid Pd5wt% solution is added stirring in 0.5M and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 1). Next the solution containing a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of Pd molar quantity and the barium acetate of a 5 time mol is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively.

[0084] while mixing these microemulsion next and carrying out bubbling of the carbon dioxide gas -- 40 degrees C -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, in microemulsion, gradually, Pd is returned, Pd particle generates and barium precipitates as a barium carbonate to coincidence. Pd particle and a barium-carbonate particle are condensed with time amount, and particle diameter becomes large. (This stirring is about performed for 3 - 10 minutes.) At this time, the magnitude of Pd particle is 3nm about. The particle diameter of barium is un-measuring.

The microemulsion containing this Pd particle is supplied stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0085] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. 2 g/l (1l. of support) and the amount of support of gamma-alumina of the

amount of support of Pd are 120 g/l (1l. of support).

[0086] After performing elevated-temperature Lean durability about the catalyst of the above-mentioned example 7, and the catalyst of an example 8, the purification engine performance of a hydrocarbon was examined. In addition, elevated-temperature Lean durability set the air-fuel ratio (A/F) to 22, and could be 700 degrees C and 50 hours. The test condition of the purification engine performance is the same as the conditions stated in the above-mentioned example 7. moreover, the conventional example 4 used in the above-mentioned example 7 for the comparison and the conventional sinking-in method -- Pd -- 2 g/l (1l. of support), and Ba -- 30wt(s)% -- the trial same about the catalyst (conventional example 6) made to support was performed. A result is shown in Table 5.

[0087]

[Table 5]

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 50%浄化温度 (°C)
従来例 4	304
従来例 6 Ba 担持 (30wt / %)	246
実施例 7	245
実施例 8	212

With the catalyst of the example 8 which made Ba support, endurance ability high 30% or more can be obtained to the conventional catalyst so that it may be known from the test result of Table 5. Ba is alternatively supported around Pd particle, and since the reaction of alumina support and Pd particle was controlled sharply, this is considered.

[0088] In addition, the approach of producing precipitate of reaction control elements, such as above Ba, has the approach of using an ammonium hydrogencarbonate in addition to bubbling of carbon dioxide gas etc.

[0089]

[Example 9] A nitric-acid Rh5wt% solution is added stirring in 0.5M and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 1). Next the solution containing a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of Rh molar quantity is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively.

[0090] the next -- these microemulsion -- mixing -- a room temperature -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, Rh hydrazine complex particle generates and precipitates gradually in microemulsion. Rh precipitate particle is condensed with time amount, and particle diameter becomes large. (This stirring is performed for 2 - 20 minutes.) At this time, the magnitude of Rh particle is 3nm about.

The microemulsion containing this Rh precipitate particle is supplied stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0091] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. 1 g/l (1l. of support) and the amount of support of gamma-alumina of the amount of support of Rh are 120 g/l (1l. of support).

[0092]

[Example 10] A nitric-acid Rh5wt% solution is added like the above-mentioned example 9, stirring in 0.5M and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 1). Next the solution containing a hydrazine and 1 hydrate of the 3 time mol of Rh molar quantity is adjusted, and it adds, stirring in 0.5M [ same / another ] and a NP-5/cyclohexane solution, and W/O mold microemulsion is made (microemulsion 2). The W/O value at this time is adjusted about to 2 to 20, respectively.

[0093] the next -- these microemulsion -- mixing -- a room temperature -- predetermined time -- stirring mixing is carried out. At this time, Rh hydrazine complex particle generates and precipitates gradually in microemulsion. Rh precipitate particle is condensed with time amount, and particle diameter becomes large. (This stirring is performed for 2 - 20 minutes.) At this time, the magnitude of Rh particle is 3nm about.

The microemulsion containing this Rh precipitate particle is supplied first, agitating in a zirconium isopropoxide dissolution cyclohexane solution. Immediately, a solution becomes sol-like. This sol is shortly supplied after 2 minutes, stirring in an aluminum isopropoxide dissolution cyclohexane solution, and aluminum is hydrolyzed with the water



which remained. Although water hardly dissolves in a cyclohexane, hydrolysis takes place by the very large interface of microemulsion, and an alumina is produced. In the micell which has a particle at this time, the alumina generated by hydrolysis around the particle is compounded so that a particle may be surrounded to some extent (from twenty percent to 90 percent). This hydrolysis is about performed for 10 minutes, and it washes several times by centrifugal separation and ethanol after that. It dries next for 12 hours.

[0094] After burning the surfactant which remains under air circulation at 350 degrees C, the deed catalyst was acquired for air baking at 700 degrees C for 2 hours. The amount of support of Rh is 1 g/l (1l. of support), and ZrO<sub>2</sub>. 1 g/l (1l. of support) and the amount of support of gamma-alumina of the amount of support are 120g (1l. of support)/l.

[0095] When the structure of the catalyst acquired in this example 10 is shown notionally, it is as drawing 7 and is ZrO<sub>2</sub> to the surroundings of the Rh particle 7. A layer 8 is formed, and it is further formed in that periphery in the alumina layer 1, consequently is ZrO<sub>2</sub>. The Rh particle 7 covered with the layer 8 has structure supported with the gestalt buried in the alumina which is support 1.

[0096] The catalyst of the above-mentioned example 9 and the catalyst of an example 10 are a structure top and ZrO<sub>2</sub>. The existence of a layer 8 differed, and in order to investigate the effect, it experimented about the warming-up property after durability. For space velocity, 25000-/hr and nitrogen-monoxide gas concentration are [ the amount of support of Rh / 2500 ppm and the carbon monoxide gas concentration of experiment conditions ] 2500 ppm 2wt(s)%. The result is shown in Table 6.

[0097]

[Table 6]

	NO 5 0%净化温度 (°C)
実施例 9	2 9 5
実施例 1 0	2 5 6

It is ZrO<sub>2</sub> so that it may be known from the result shown in Table 6. With the catalyst which formed the layer 8, the purification engine performance is improving about 15%, and this is ZrO<sub>2</sub>. By forming a layer 8, it is because the fall of the catalytic activity of Rh particle was prevented.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

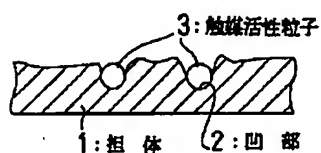
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

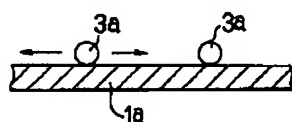
## DRAWINGS

[Drawing 1]

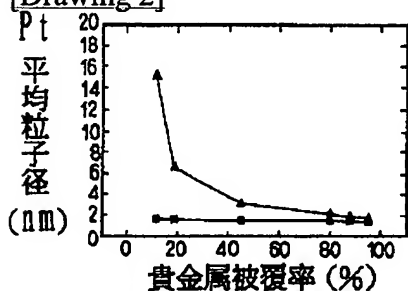
(A)



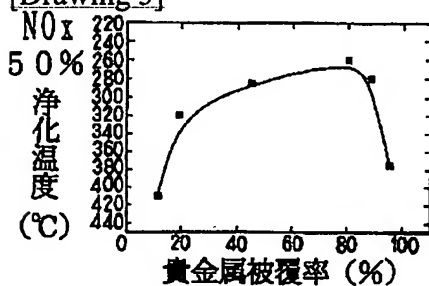
(B)



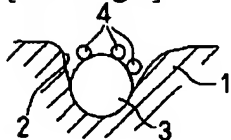
[Drawing 2]



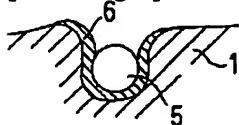
[Drawing 3]



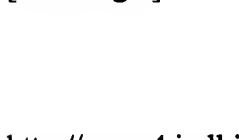
[Drawing 4]

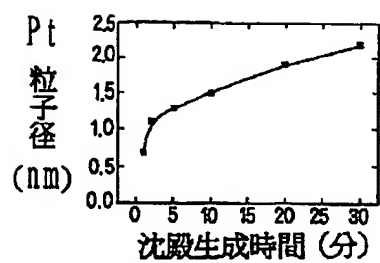


[Drawing 5]

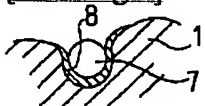


[Drawing 6]





[Drawing 7]



---

[Translation done.]

特開平10-216517

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/46

3 1 1

B 0 1 J 23/46

3 1 1 A

B 0 1 D 53/94

23/42

Z A B A

B 0 1 J 23/42

Z A B

33/00

B

33/00

35/10

3 0 1 G

35/10

3 0 1

B 0 1 D 53/36

1 0 2 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-48620

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月5日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 594057668

若林 勝彦

福岡県福岡市東区香椎台2-3-9

(72) 発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 山下 哲也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 丈夫

最終頁に続く

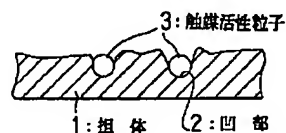
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

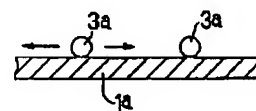
【課題】 排ガス浄化性能に優れ、かつ触媒活性粒子のシンタリングを防止して耐久性に富んだ排ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子3を担体1に担持させた排気ガス浄化触媒であって、前記担体1に担持されかつ担体1の表面に露出している触媒活性粒子3が、その全表面積の20～90%を前記担体1に覆われていることを特徴としている。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させた排気ガス浄化触媒において、

前記担体に担持されかつ担体の表面に露出している触媒活性粒子が、その全表面積の20～90%を前記担体に覆われていることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記触媒活性粒子が、触媒活性を有する第1の金属粒子の表面に、触媒活性を有する第2の金属粒子を設けた構成であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記第1の金属粒子が白金であり、かつ前記第2の金属粒子がロジウムであることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】 前記担体の表面に、前記触媒活性粒子と担体との反応を抑制する反応抑制剤が付着させられていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項5】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法において、

触媒活性粒子を前記担体上に担持させる第1工程と、この触媒活性粒子を担持した前記担体の表面に、その担体と同一材料もしくは他種材料を単層もしくは複層の薄い層状に付着させる第2工程とを有することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項6】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法において、  
所定の粒径に前記触媒活性粒子を析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項7】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法において、  
所定の粒径に調製した前記触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを、前記担体元素を含有する界面活性剤中に攪拌混合して前記触媒活性粒子を含有するミセルを形成し、該ミセルにおいて前記触媒活性粒子を取り囲むように担体を生成させることを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項8】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法において、  
白金とロジウムとパラジウムとのうちの少なくとも二種の元素もしくはそれらの各元素の化合物からなる触媒活性粒子を所定の粒径に析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、排ガスを浄化するための触媒に関し、特に車両の内燃機関から排出される排ガスを浄化するための触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の排ガス浄化触媒として、白金やパラジウムあるいはロジウムなどの触媒元素を、アルミナなどの担体に担持させた構成のものが知られている。このような排ガス浄化触媒では、触媒粒子が所定の粒径を維持し、かつある程度均一に分散していることにより、高い浄化能力を示すが、その使用環境は数百度の高温雰囲気であるうえに、最近では空燃比を大きくしたリーンバーン運転が行われるエンジンも開発され、高い酸素濃度の環境とされることもあり、その結果、触媒粒子のシンタリングが次第に進行し、触媒の劣化が激しくなる不都合がある。

【0003】従来、触媒粒子の凝集を抑制する技術が種々検討されており、例えば特開平3-186347号公報には、白金やパラジウムなどの触媒活性成分粒子のうえにマグネシウムを分散させて付着させた構成の触媒が記載されている。これは、マグネシウムをパラジウムなどの触媒活性粒子に固溶させることによりその凝集を防止するものと考えられている。

【0004】また特開平8-131830号公報には、白金およびこれを担持したアルミナの全体をセリア(CeO<sub>2</sub>)で被覆した排ガス浄化触媒が記載されている。そしてこの公報に記載された触媒では、セリアの酸素吸蔵作用により、白金の酸化およびそれに伴う白金の気相移動を防止し、その結果、白金のシンタリングを防止する、とされている。

【0005】さらに特開平7-246343号公報には、触媒活性を有する超微粒子の分散液中に、水の存在下で金属アルコキシドを徐々に溶かして金属アルコキシドの加水分解を生じさせ、これによりコロイド状の金属酸化物を生成させる触媒の製造方法が記載されている。そしてその例として、4nm(ナノメートル)の白金粒子あるいはロジウム粒子を担持した20～40nm程度のシリカゲル粒子を得る例が示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで触媒粒子として使用される貴金属粒子のシンタリングは、比較的低温度から起こる粒子移動によるシンタリングと、比較的高温度で起こる原子移動によるシンタリングとがあるが、上述した特開平3-186347号公報に記載された発明は、マグネシウムの固溶により触媒活性粒子の凝集を防止するものであって、粒子の移動自体を阻止もしくは抑制する機能がないので、必ずしも充分にはシンタリングを防止できず、触媒活性が時間と共に低下する傾向が大きい。

【0007】また上記の特開平8-131830号公報に記載された触媒では、セリアの酸素吸蔵作用によって

酸素のピーク濃度を低下させ、これによって $PtO_2$ の気相移動を防止するものであるが、それより低温度で生じる粒子移動を阻止することは難しく、結局は、白金などの触媒粒子のシンタリングによって活性が次第に低下する問題があった。

【0008】さらに上記の特開平7-246343号公報に記載された触媒の製造方法では、触媒活性のある超微粒子を生成した後に、担体を生成することになるが、その超微粒子の分散液中に担体原料の金属アルコキシドを溶かすために、粒径の揃った金属酸化物粒子を得ることが難しく、またその金属酸化物粒子の表面に、触媒活性のある超微粒子を吸着させた構造になるから、触媒粒子の移動、特に粒子移動を阻止もしくは抑制する機能を付与することが困難である。したがってこの方法によって得られる触媒においても、触媒粒子のシンタリングを飛躍的に抑制することは困難であり、未だ改善するべき余地があった。

【0009】この発明は、上記の事情を背景にしてなされたものであり、触媒元素粒子の粒径や担持の形態を制御して耐久性に優れ、また担持効率を向上させることのできる排ガス浄化触媒およびその触媒を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記の目的を達成するために、請求項1の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させた排ガス浄化触媒において、前記担体に担持されかつ担体の表面に露出している触媒活性粒子が、その全表面積の20～90%を前記担体に覆われていることを特徴とする排ガス浄化触媒である。

【0011】ここで触媒活性粒子の露出の程度は、一例として透過電子顕微鏡(TEM)暗視野像で粒径を測定する一方、一酸化炭素ガスの化学吸着により、触媒活性粒子の表面に一酸化炭素分子を吸着させて、その吸着量から表面に出ている触媒活性粒子の表面積(原子数)を求め、これから触媒活性粒子の粒径を求め、そしてこれらの粒径の比として表すことができる。すなわち  
露出率=(TEM観察による粒径)/(CO吸着による粒径)

したがってこの請求項1の触媒では、触媒活性粒子が担体に大きく埋没した状態になり、その触媒活性粒子の移動が担体によって阻止されるので、シンタリングおよびそれに起因する触媒活性の低下が防止される。すなわち耐久性が向上する。

【0012】また請求項2の発明は、請求項1における触媒活性粒子が、触媒活性を有する第1の金属粒子の表面に、触媒活性を有する第2の金属粒子を設けた構成とされているものである。

【0013】したがって請求項2の発明では、請求項1の発明と同様な作用を生じることに加え、第1の金属粒

子の上に設けられた第2の金属粒子が高い触媒活性を示し、その結果、第2の金属粒子の量が少なくても、全体として活性の優れた触媒とすることができる。すなわち触媒元素の使用量を削減することができる。

【0014】さらに請求項3の発明は、請求項2における前記第1の金属粒子を白金とし、かつ前記第2の金属粒子をロジウムとしたものである。

【0015】したがってこの請求項3の発明では、ロジウムと担体との反応を阻止して、ロジウムを粒子状態に維持できるので、その担持効率を向上させることができ、換言すれば、ロジウムの使用量を削減し、触媒活性を低下させることなく低廉化することができる。

【0016】請求項4の発明は、請求項1の担体の表面に、その担体と触媒活性粒子との反応を抑制する反応抑制剤を付着させた構造であることを特徴とするものである。

【0017】したがって請求項4の発明によれば、請求項1の発明と同様な作用に加え、触媒活性粒子と担体との反応を防止して、触媒活性粒子を活性の高い状態に維持でき、その結果、触媒全体としての耐久性を向上させることができる。

【0018】他方、請求項5の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法において、触媒活性粒子を前記担体上に担持させる第1工程と、この触媒活性粒子を担持した前記担体の表面に、その担体と同一材料もしくは他種材料を単層もしくは複層の薄い層状に付着させる第2工程とを有することを特徴とする方法である。

【0019】したがって請求項5の発明によれば、第2工程で新たに付着させられた材料によって触媒活性粒子を、その露出度(被覆度)が所定の値になるように埋め込むことができ、その結果、触媒活性粒子の移動を抑制もしくは防止してシンタリングによる耐久性の低下を防止することができる。

【0020】また請求項6の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法であって、所定の粒径に前記触媒活性粒子を析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする方法である。

【0021】したがって請求項6の発明によれば、触媒活性粒子を、その露出度(被覆度)が所定の値になるように担体中に埋め込むことができ、その結果、触媒活性粒子の移動を抑制もしくは防止してシンタリングによる耐久性の低下を防止することができる。

【0022】さらに請求項7の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法であって、所定の粒径に調製した前記触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを、前記担体元素を含有する界面活性剤中に攪拌混合し



て前記触媒活性粒子を含有するミセルを形成し、該ミセルにおいて前記触媒活性粒子を取り囲むように担体を生成させることを特徴とする方法である。

【0023】したがってこの請求項7の発明によれば、触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンの界面で担体元素の加水分解が進行するので、触媒活性粒子を埋め込むように担体が生成し、しかも担体が触媒活性粒子に対してきわめて大きく成長する。その結果、この発明の方法で得られる触媒は、触媒活性粒子を担体中に所定の露出度（被覆度）となるように埋め込んだ構造になり、粒子移動を阻止してシンタリングの生じにくい触媒とすることができる。

【0024】そして請求項8の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法であって、白金とロジウムとパラジウムとのうちの少なくとも二種の元素もしくはそれらの各元素の化合物からなる触媒活性粒子を所定の粒径に析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする方法である。

【0025】したがって請求項8の発明によれば、いずれか一種の触媒活性粒子の上に他の触媒活性粒子を付着させた構造とすることができ、それに伴って該他の触媒活性粒子と担体との反応を抑制してその触媒活性を高い状態に維持できる触媒が得られる。

【0026】

【発明の実施の形態】つぎにこの発明を更に具体的に説明する。この発明の排ガス浄化触媒は、触媒活性粒子を担体に担持させたものであり、この点では従来のものと同様であるが、その担持の形態が特徴的であり、この発明では、触媒活性粒子の全表面積の20～90%が担体によって覆われている。換言すれば、触媒活性粒子は、その露出率が10～80%となるように、担体に埋没した状態に担持されている。これを概念的に図示すれば、図1の(A)のとおりであり、担体1に凹部2が形成され、ここに触媒活性粒子3がその一部を露出させた状態に埋没している形態である。ここで、触媒活性粒子3の粒径は、1～3nm程度である。

【0027】これと対比して従来の触媒活性粒子の担持の形態を図1の(B)に概念的に示してある。これは、含浸法によって担体1aに触媒活性粒子3aを担持させた場合、あるいは担体1aに触媒活性粒子3aを吸着させた場合の例であり、触媒活性粒子3aの大きさに対して相対的に平坦面と見なすことのできる担体1aの表面に触媒活性粒子3aが付着している形態である。

【0028】したがってこの発明の触媒では、触媒活性粒子を担体によっていわゆる機械的に捕捉し、その移動を阻止した構造となっている。これに対して従来の触媒では、触媒活性粒子の多くが、実質的な平面上に配置されているだけであってその移動の自由度が高くなっている。

【0029】またこの発明で触媒活性粒子の全表面積の20～90%（被覆率20～90%）を担体で覆ったのは、以下の理由による。触媒活性粒子を担体に埋没させた担持形態は、一例として後述するいわゆるマイクロエマルジョン法によって作ることができ、その場合の触媒活性粒子（一例として白金粒子）の平均粒径と被覆率との関係を示すと、図2のとおりである。なお、図2において、■印は新品の状態を示し、また▲印は空気中で700℃、48時間加熱した後の状態を示している。この図2から知られるように、被覆率が20%より低いと、加熱後の粒径の増大が顕著であり、シンタリング防止効果が十分に得られなくなる。

【0030】一方、白金触媒による窒素酸化物の50%浄化温度を測定した結果を図3に示す。この図3から知られるように、被覆率が90%を超えると浄化温度が高くなり、触媒活性が当初から低下してしまい、実用に適さなくなる。したがってこの発明では、被覆率を20～90%とした。なおここで、被覆率は、前述した露出率に基づき、(100-露出率)%として求められる。

【0031】またこの発明における触媒活性粒子とされる金属元素は、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、金(Au)、銀(Ag)などを一種以上含有する金属あるいは金属酸化物粒子である。またこの発明で使用される担体は、各種のアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、セリア、マグネシア、酸化銅、酸化アンチモンなどを一種以上含有する金属酸化物である。

【0032】さらにこの発明では、担持される触媒活性のある金属粒子は、複数種類の粒子を複合させたものであってもよく、その場合、第1の金属粒子の表面に第2の金属粒子を配置した構成とする。その最も典型的な例は、図4に概念的に示すように、白金粒子3の上にロジウム粒子4を配置し、担体1としてアルミナを用いた例である。このような他種類金属担持貴金属を触媒活性粒子とすることにより、貴金属粒子によって担持されている他種類金属粒子と担体との親和性が高い場合、該他種類金属粒子が担体と反応して触媒活性を失うことを防止でき、金属粒子の担持効率を向上させることができる。換言すれば、少量の触媒活性粒子によって排ガス浄化能力の高い触媒を得ることができる。

【0033】このような複数種類の触媒活性材料を使用する場合であっても、上記の例示した各金属および金属酸化物を適宜選択して使用できる。その組合せを例示すれば、上記の白金粒子の上にロジウム粒子を担持させた構成、パラジウム粒子の上にロジウム粒子を担持させた構成、白金粒子の上にパラジウム粒子を担持させた構成とすることができる。これらのうち、ロジウムを使用する場合、これを他の金属粒子の上に配置するのは、担体として一般的なアルミナなどの金属酸化物とロジウムと

の親和性が高いので、ロジウムがアルミナの表面に広がった構造になって触媒活性を失うことを防止するためである。さらに金属粒子とこれに担持される他種類金属粒子との量的な割合（重量割合）は、一例として、前者が“6”に対して後者が“1”の割合である。

【0034】上述のように触媒活性を有する金属には、担体を構成しているアルミナなどの金属酸化物との親和性が高いものがあり、このような触媒物質と担体物質との組合せを採用した場合、触媒物質が担体の表面に広く広がってしまい、触媒活性が低下することがある。これを防ぐためにこの発明の排ガス浄化触媒は、前述した担体により触媒活性粒子を被覆する構造に加え、担体との反応を抑制する物質を、担体の表面で触媒活性粒子の周囲に選択的に形成した構造とすることができる。

【0035】このような構造とする場合、触媒貴金属粒子は、一例として2～10nmの粒径に調製し、その周囲に反応抑制物質を濃度高く担持させる。その触媒貴金属粒子としては前述した各種の金属もしくは金属酸化物を使用できる。また反応抑制物質としては、バリウム、ジルコニウム、ランタン、ネオジウム、プラセオシウム、シリコン等の化合物を採用することができる。これらのうち、触媒金属としてパラジウムを採用した場合には、反応抑制物質としてバリウム化合物を用い、またロジウムを触媒金属とした場合には、ジルコニウム化合物を反応抑制物質とすることが好ましい。

【0036】反応抑制物質を触媒活性粒子に担持した構造を概念的に示すと図5のとおりであって、例えば担体1の表面のうちパラジウム粒子5の周囲に炭酸バリウム層6が形成された構造である。なお、触媒活性粒子と反応抑制物質との量的な割合（重量割合）は、前者の“1”に対して後者を“50”程度にする。

【0037】つぎにこの発明による排ガス浄化触媒の製造方法について説明する。上述したように、この発明の排ガス浄化触媒は担体による触媒活性粒子の被覆率が20～90%であり、これを製造する場合、触媒活性粒子を担持した粉末の表面に、さらに薄い層を形成する方法を採ることができる。すなわち第1工程として、担体に触媒活性粒子を担持させた粉末を作る。その触媒活性粒子として使用できる貴金属あるいは金属酸化物、および担体として使用できる金属酸化物は、それぞれ上述したとおりである。

【0038】この第1工程では、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を含有する溶液に、担体粉末を攪拌・混合することにより、触媒活性粒子を担体に付着させ、その後、還元などの適当な処理を施すことにより、触媒活性粒子を担体上に担持させることができる。その場合、触媒活性粒子の粒径を2～10nm程度に調製することが好ましく、そのための処理として、例えば白金粉末の場合には、ジニトロアンミンPt溶液を使用し、これにγ-アルミナ粉末を混合した後、還元処

理すればよい。その還元処理は、水素還元などの適宜の方法でよい。なお、還元して触媒活性粒子を生成することのできる溶液として、白金については、テトラアンミンPt溶液などを使用することができる。またロジウムについては、塩化ロジウム溶液、硝酸ロジウム溶液などを使用することができる。さらにパラジウムについては、塩化パラジウム溶液、硝酸パラジウム溶液などを使用することができる。

【0039】また第2工程では、担体元素を含有する溶液に、触媒活性粒子を担持させた上記の粉末を攪拌・混合して新たに担体元素を付着させる。その場合の新たな担体の担持量は、溶液の濃度によって調整することができる。具体的には、アルミナを担体とする場合、アルミニウムイソプロポキシドをシクロヘキサンに溶解した溶液を用いることができる。そのほかにアルミニウムブトキシドなどを使用することができる。さらに第2工程で新たに形成する薄い層は、単層もしくは複層であって、例えば原子が複数個積み重なった程度の数nmオーダーの厚さのものであり、基材である粉末の単位表面積（1m<sup>2</sup>/g）あたり、5～20×10<sup>-3</sup>モル程度にする。その結果、触媒活性粒子の被覆率が20～90%になる。

【0040】つぎにマイクロエマルジョン法について説明する。この発明におけるマイクロエマルジョン法は、触媒元素あるいはその化合物の沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、担体元素を含有している溶液に攪拌・混合し、その触媒元素を含んでいるミセルの界面で担体元素の化合物の加水分解を生じさせる。すなわち担体元素あるいはその化合物が、相対的に多量に存在している環境あるいはその濃度の高い環境の中に、上記のマイクロエマルジョンを混合し、触媒元素あるいはその化合物の沈殿の回りで担体を生成させる方法である。したがって得られる触媒金属担持担体の粉末の粒径は、触媒活性粒子の粒径に対して格段に大きく、触媒活性粒子がほぼ均一に分散しているものとなる。なお、その分散の度合は、一例として、20%である。

【0041】この発明の方法では、触媒元素の水溶性金属化合物を含む水溶液が超微粒子状の液滴として存在するマイクロエマルジョンを使用し、その金属化合物を沈殿もしくは還元して不溶化し、その不溶化した触媒元素を含有する溶液を超微粒子状の液滴（マイクロエマルジョン）として分散させた分散液を使用する。その触媒金属源となる金属塩は、前述した特開平7-246343号公報に例示されているものを使用することができ、塩化Pt酸溶液、塩化Rh酸溶液、ジニトロアンミンPt溶液、硝酸Rh溶液、硝酸Pd溶液、塩化Pd溶液、テトラアンミンPt溶液などを使用することができる。

【0042】また、上記の超微粒子状の液滴の中で触媒金属元素を含む沈殿を生じさせる場合には、塩化アンモニウムのマイクロエマルジョンを使用し、Pt塩化アン

モニウムやRh塩化アンモニウムの沈殿を生じさせることができる。また還元処理して触媒金属の粒子を生成させる場合には、ヒドラジン・1水和物によってジニトロアンミンPtや硝酸Pt、硝酸Rh、硝酸Pdなどを還元してそれらの粒子を生成させることができる。その場合、ヒドラジン・1水和物はマイクロエマルジョンとして使用する。これ以外の還元処理のための方法としては、水素化ホウ素ナトリウムによって還元する方法、H<sub>2</sub>ガスのバブリングによって還元する方法などを挙げることができる。

【0043】上述の溶液を使用して沈殿を生じさせる場合、図6に白金の例を示すように、時間の経過と共に沈殿が凝集して粗大化し、それに伴って得られる触媒活性粒子の粒径も大きくなるから、目的とする粒径の触媒活性粒子を得るためには、沈殿を生じさせる時間を制御すればよい。また還元することにより触媒活性粒子を生成する場合、還元剤との攪拌混合時間によって粒子の粒径が増大するので、結局、還元処理時間によって粒径を制御することができる。

【0044】上記のマイクロエマルジョンの分散媒となる有機溶媒は、前述した特開平7-246343号公報に記載されたものを使用することができ、例えば、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類の一種を単独で、あるいは複数種類を適宜混合して使用することができる。また界面活性剤についても上記の特開平7-246343号公報に記載されたものを使用することができ、リエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル(NP-5と略記する)、ペンタエチレングリコールデシルエーテル、ジ-2-エチレンヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムブロマイドなどを単独で、あるいは混合して使用することができる。

【0045】この発明の方法で特徴的なプロセスは、触媒金属の沈殿もしくは粒子を含有するマイクロエマルジョンを、金属アルコキシド分散液に対して徐々に攪拌混合することである。これは、上記の特開平7-246343号公報に記載された発明では、マイクロエマルジョンの分散液に対して、金属アルコキシド分散液を徐々に攪拌混合するのとは反対である。したがってこの発明の方法では、金属アルコキシドの濃厚な環境に、触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを浸漬することになる。

【0046】このようにすることによって触媒金属化合物(あるいは錯体)の沈殿もしくは触媒活性粒子のあるミセルの界面で、金属アルコキシドを加水分解して担体を生成させる。この発明で使用される金属アルコキシドを例示すれば、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、ジルコニウムt-ブトキシド、テトラエトキシシランなどである。

【0047】金属アルコキシドの加水分解によって、ミセル中の触媒金属の沈殿あるいは粒子を取り囲むように担体が生成し、その結果、触媒金属が担体に埋没した形態で担持される。その触媒活性粒子の被覆率が20~90%となるように加水分解を行う。この被覆率は、加水分解の条件によって制御することができ、界面活性剤の種類、水の量、pHなどを適宜に調整することにより、被覆率を所期の値に制御する。

【0048】なお、上記のマイクロエマルジョン中の触媒金属元素は一種類に限定されないものであって、複数種類の触媒金属元素もしくはその化合物を沈殿もしくは粒子として存在させておいてもよい。これは、例えば複数種類の水溶性金属溶液を超微粒子状に分散液中に分散させておき、これを沈殿させ、もしくは還元して粒子として析出させればよい。その場合、各水溶性金属溶液の濃度を調整することにより、一方の金属粒子に他方の金属粒子を担持させた構造とすることができ、これを前述した方法で担体に埋没させた状態に担持させれば、担体との親和性が強い触媒金属と担体との反応を抑制することができる。その結果、触媒金属の担持効率が向上し、その使用量が少なくても全体としての活性に優れた触媒を得ることができる。

【0049】つぎにこの発明の排ガス浄化触媒の実施例およびその製造方法の実施例を示す。

【0050】

【実施例1】所定量の白金(Pt)の入ったジニトロアンミンPt溶液中に、γ-アルミナ粉末を攪拌しながら1時間浸漬し、濾過、乾燥後、仮焼きしてPt/γ-アルミナ触媒を得る。

【0051】その触媒を600℃で1時間空气中で焼成し、その後水素気流中で400℃で還元し、Pt粒子を生成させる。このときのPt粒子の直径はおおよそ2nm程度になる。

【0052】つぎに、この粉末を、アルミニウムトリイソプロポキシドをシクロヘキサンに溶解した液に、一定時間浸漬し、粉末を濾過する。このときの重量増加分が新たに担持されたアルミニウム分となる。アルミニウムトリイソプロポキシド/シクロヘキサン溶液のA1モル濃度を調節して、アルミニウム担持量を調整する。このときのA1担持量はおおよそ0.1~0.4(mol/A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1mol)で200m<sup>2</sup>/gのアルミナ上に1層~数層の担持量になる。その後、焼成を行い触媒とする。なお、Ptの担持量は、2g/l(担体1リットル)である。

【0053】

【実施例2】マイクロエマルジョン法の一例である。塩化Pt酸5wt%溶液を、0.5M(Mは、モル/リッター)、NP-5/シクロヘキサン溶液の中に入れ、W/O型マイクロエマルジョン(マイクロエマルジョン1)を作る。次ぎに、Ptモル量の3倍モルの塩化アンモニ

ウムを含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョン（マイクロエマルジョン2）を作る。このときのW/O値はそれぞれ2から20程度に調整する。なお、W/O値は、界面活性剤1モルに対する液滴のモル数である。

【0054】次ぎにこれらマイクロエマルジョン1、2を混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pt塩化アンモニウムの沈殿を生成し、この沈殿は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ10分間行う。）この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサンに攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水はほとんど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解反応が起こり、アルミナを生じる。このとき沈殿のあるミセルでは沈殿粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが粒子をある程度 \*

\*（2割～9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数度行う。次ぎに乾燥を12時間行う。

【0055】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。なお、Pt粒子の平均粒径は、1.5nm、その担持量は2g/l（担体1リットル）であった。

【0056】上記の実施例1および実施例2で得た触媒と、従来例1として含浸法によってPtをアルミナに担持させた触媒とについて、熱劣化特性および熱劣化後の触媒性能を調べた。なお、白金の担持量は、各実施例および従来例のいずれも、2g/l（担体1リットル）とした。熱劣化特性は、空气中で700℃に加熱し、時間ごとの粒径の変化をもって確認した。なお、粒径の測定は、TEM暗視野像によって行った。測定結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

	平均Pt粒子径 (nm)			
	初期	2h	12h	48h
含浸法（従来例1）	0.8	1.5	3.0	5.0
後アルミナコート法（実施例1）	1.5	2.4	2.5	2.5
マイクロエマルジョン法（実施例2）	1.5	2.1	2.1	2.1

表1から知られるように、この発明による実施例1および実施例2の触媒では、触媒活性粒子である白金の粒径が2時間程度経過した時点で40～60%増大したものの、それ以上には増大せずに安定し、シンタリングが進行していないことが認められた。これは、白金粒子が担体に埋没してその移動が阻止されていることによるものと考えられる。これに対して従来例1では、時間の経過と共に白金粒子の粒径が増大し、48時間経過した時点では、当初の粒径の62.5倍になり、シンタリング※

※グが進行していることが認められた。

【0058】また熱劣化後の暖気性能について測定した。すなわち空气中で700℃に48時間維持し、その後、炭化水素および一酸化炭素ガスならびに窒素酸化物の濃度がそれぞれ5000ppmC、5000ppm、4000ppmの排ガスを透過させてそれぞれの50%浄化温度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	50%浄化温度 (℃)		
	炭化水素	CO	NOx
含浸法（従来例1）	345	324	355
後アルミナコート法（実施例1）	267	233	256
マイクロエマルジョン法（実施例2）	275	246	260

表2から知られるように、この発明の排ガス浄化触媒は、従来に比較して低い温度で十分に浄化性能を示した。このことから、この発明の排ガス浄化触媒は、高温度に晒されても劣化が少なく、シンタリングが進行していないものと考えられる。

【0060】つぎに二種類の触媒金属を同一粒子内に担持させた例を示す。

【0061】

【実施例3】塩化Pt酸と塩化Rh酸との混合溶液（濃

度5wt%）を、PtとRhとの担持量比で調整する。その溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョン（マイクロエマルジョン1）を作る。つぎにPtとRhとを加えたモル量の3倍モルの塩化アンモニウムを含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌して添加し、W/O型マイクロエマルジョン（マイクロエマルジョン2）を作る。このときのW/O値は、2から20程度に調節する。

【0062】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、PtとRhとの塩が塩化アンモニウムと沈殿を生成し、この沈殿は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンをアルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジ

ョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき沈殿のあるミセルでは、沈殿粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが粒子を、ある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0063】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pt・Rh粒子の平均粒径は、1.5nmであり、その担持量は2g/l（担体1リットル）であった。

【0064】

【実施例4】還元による調整法である。ジニトロアミンPt5wt%溶液および硝酸Rh5wt%溶液を所定量、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、PtとRhとのモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマル

ジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0065】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、50℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pt・Rh粒子が生\*

\*成し、この粒子は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ3～10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このときPt・Rh粒子のあるミセルでは粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0066】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pt・Rh粒子の平均粒径は、1.5nmであり、その担持量は2g/l（担体1リットル）であった。

【0067】これら実施例3および実施例4で得られた触媒について理論空燃比フィードバックにおける暖気性能（50%浄化温度）を測定した。また併せて従来例2および従来例3として、含浸法により作成した触媒、ならびにPtのみを実施例3と同様の方法で担持した触媒（比較例1）およびPtのみを実施例3と同様の方法で沈殿させた（Rhを沈殿させない）触媒（比較例2）について同様の試験をした。なお、各成分の担持量は、Pt1.2g/l（担体1リットル）、Rh0.1g/l（担体1リットル）、γ-アルミナ120g/l（担体1リットル）である。排ガスの炭化水素および一酸化炭素ガスならびに窒素酸化物の濃度は、それぞれ5000ppmC、5000ppm、4000ppmであり、空間速度は25000/hrとした。結果を表3に示す。

【0068】

【表3】

	50%浄化温度 (°C)		
	炭化水素	CO	NO <sub>x</sub>
従来例2	242	218	243
従来例3 (Pt1.2g/l, Rh0.4g/l)	221	206	212
実施例3	209	191	196
実施例4	201	187	190
比較例1	250	221	256
比較例2	245	222	242

表3に示す測定結果から知られるように、この発明による排ガス浄化触媒によれば、ロジウムの担持量が同一であれば、炭化水素については15～17%程度、一酸化炭素ガスについては13～15%程度、窒素酸化物につ

いては20～22%程度の浄化性能の向上効果が認められる。またロジウムの担持量をこの発明のものより4倍に増量した従来触媒と比較しても、5～8%程度の浄化性能の向上効果が認められる。

【0069】また比較例1および比較例2から知られるように、ロジウムを併用することにより触媒性能が向上するが、ロジウムを沈殿させていない（ロジウムを白金粒子に担持させていない）比較例2では、この発明による触媒よりも性能が劣っている。これは、ロジウムが担体であるアルミナと反応してしまい、活性が失われていることによるものと考えられる。

【0070】

【実施例5】還元によりPt/Pd粒子を生成する例である。ジニトロアミンPt5wt%溶液および硝酸Pd5wt%溶液を所定量、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、PtとPdとを加えたモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0071】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、50℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pt・Pd粒子が生成し、この粒子は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ3～10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解をおおよそ10分間行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このときPt・Pd粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0072】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pt・Pd粒子の粒径は、3nmであり、その担持量は3g/l（担体1リットル）であった。

【0073】この実施例5で得られた触媒では、Pt粒子が非常に微細であり、かつ担体であるアルミナに被覆された状態で担持され、シンタリングが生じにくく、従来の含浸法で得た触媒と比較して高い耐久性を示した。またPd粒子がPt粒子に安定して担持された構造となることにより、シンタリングの防止効果と併せて排ガス浄化性能を向上させることができた。

【0074】

【実施例6】還元によりPd・Rh粒子を生成する例である。硝酸Pd5wt%溶液および硝酸Rh5wt%溶液を所定量、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョン

を作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、PdとRhとを加えたモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0075】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、50℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pd・Rh粒子が生成し、この粒子は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ3～10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このときPd・Rh粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pd・Rh粒子の粒径は、3nmであり、その担持量は3g/l（担体1リットル）であった。

【0076】この実施例6で得られた触媒では、Pd粒子の表面にRh粒子が担持された構造となり、その結果、パラジウムと担体を構成しているアルミナとの反応を防止してRh粒子の活性を維持することができ、ガソリンエンジンを理論空燃比付近で運転した場合の窒素酸化物（NOx）の還元性能に優れることが認められた。これに対して従来の含浸法で得た触媒では、ロジウムと担体との反応が激しく生じ、Pd粒子の表面にRh粒子が付着している構造は認められなかった。

【0077】つぎに触媒元素と酸化物担体との反応を防止した触媒およびその製法の例を示す。

【0078】

【実施例7】硝酸Pd5wt%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、Pdモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0079】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、40℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pdが還元されてP



d粒子が生成し、時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。(この攪拌はおおよそ3~10分間行う。このとき粒子の大きさはおおよそ3nmである。)

このPd粒子を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度(2割から9割)取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0080】残存する界面活性剤を350℃で空気流通\*

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 50%浄化温度(℃)
従来例4	245
従来例5 Pd 5g/l 担持	190
実施例7	194

この表4に示すように、この発明の触媒は、Pd粒子の粒径が小さく、かつ担体に埋没した状態に担持されているために、従来の触媒に対して20%以上の性能の向上が認められ、Pdの担持量を2.5倍とした従来例5とほぼ同様な性能を得ることができた。したがってこの発明によれば、触媒金属の使用量を削減することができる。

【0083】

【実施例8】硝酸Pd 5wt%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る(マイクロエマルジョン1)。つぎに、Pdモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物および5倍モルの酢酸バリウムを含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る(マイクロエマルジョン2)。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0084】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、炭酸ガスをバブリングしながら、40℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pdが還元されてPd粒子が生成し、同時にバリウムが炭酸バリウムとして沈殿する。Pd粒子および炭酸バリウム粒子は、時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。(この攪拌はおおよそ3~10分間行う。このときPd粒子の大きさはおおよそ3nmである。バリウムの粒子径は未測定。)

このPd粒子を含有するマイクロエマルジョンを、アル

\*下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pdの担持量は2g/l(担体1リットル)である。

【0081】この触媒について炭化水素の酸化還元特性について試験した。また比較のために、従来の含浸法によりPdを2g/l(担体1リットル)担持した触媒(従来例4)、および5g/l(担体1リットル)担持した触媒(従来例5)のそれぞれについて同様に試験した。なお、試験条件は、γ-アルミナの担持量が120g/l(担体1リットル)、空間速度が25000/h<sub>r</sub>、O<sub>2</sub>が6%、炭化水素(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)の濃度が2000ppmである。結果を表4に示す。

【0082】

【表4】

ミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度(2割から9割)取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0085】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pdの担持量は2g/l(担体1リットル)、γ-アルミナの担持量は120g/l(担体1リットル)である。

【0086】上記の実施例7の触媒と実施例8の触媒とについて高温リーク耐久を行った後に、炭化水素の浄化性能の試験を行った。なお、高温リーク耐久は、空燃比(A/F)を22として700℃、50時間とした。浄化性能の試験条件は、上記の実施例7で述べた条件と同じである。また比較のために上記実施例7で用いた従来例4と、従来の含浸法によってPdを2g/l(担体1リットル)、Baを30wt%担持させた触媒(従来例6)とについて同様の試験を行った。結果を表5に示す。

【0087】

【表5】

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 50% 浄化温度 (°C)
従来例4	304
従来例6 Ba担持 (30wt/%)	246
実施例7	245
実施例8	212

表5の試験結果から知られるように、Baを担持させた実施例8の触媒では、従来の触媒に対して30%以上高い耐久性能を得ることができる。これは、Baが選択的にPd粒子の回りに担持され、アルミナ担体とPd粒子との反応が大幅に抑制されたためと考えられる。

【0088】なお、上記のBaなどの反応抑制元素の沈殿を生じさせる方法は、炭酸ガスのバブリング以外に、炭酸水素アンモニウムを使用する方法などがある。

【0089】

【実施例9】硝酸Rh 5wt%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、Rhモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0090】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Rhヒドラジン錯体粒子が生成し、沈殿する。Rh沈殿粒子は時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。（この攪拌は2～20分間行う。このときRh粒子の大きさはおよそ3nmである。）

このRh沈殿粒子を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0091】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Rhの担持量は1g/l（担体1リットル）、γ-アルミナの担持量は120g/l（担体1リットル）である。

【0092】

【実施例10】上記の実施例9と同様に、硝酸Rh 5wt%

t%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、Rhモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0093】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Rhヒドラジン錯体粒子が生成し、沈殿する。Rh沈殿粒子は時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。（この攪拌は2～20分間行う。このときRh粒子の大きさはおよそ3nmである。）

このRh沈殿粒子を含有するマイクロエマルジョンを、初めに、ジルコニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入する。即座に、溶液はゾル状になる。2分後、今度は、このゾルを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、残存した水でアルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0094】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Rhの担持量は1g/l（担体1リットル）、ZrO<sub>2</sub>の担持量は1g/l（担体1リットル）、γ-アルミナの担持量は120g/l（担体1リットル）である。

【0095】この実施例10で得られた触媒の構造を概念的に示すと、図7のとおりであり、Rh粒子7の回りにZrO<sub>2</sub>層8が形成され、さらにその外周にアルミナ層1で形成され、その結果、ZrO<sub>2</sub>層8で被覆したRh粒子7が、担体1であるアルミナに埋没した形態で担持された構造となっている。

【0096】上記の実施例9の触媒と実施例10の触媒とは、構造上、ZrO<sub>2</sub>層8の有無が異なっており、そ

の影響を調べるために、耐久後の吸機特性について実験した。実験条件は、Rhの担持量が2wt%、空間速度が25000/h r、一酸化窒素ガス濃度が2500 ppm、一酸化炭素ガス濃度が2500 ppmである。結\*

	NO 50%浄化温度 (°C)
実施例9	295
実施例10	256

表6に示す結果から知られるように、ZrO<sub>2</sub>層8を設けた触媒では、浄化性能が約15%向上しており、これは、ZrO<sub>2</sub>層8を形成することにより、Rh粒子の触媒活性の低下が防止されたためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)はこの発明の触媒における触媒活性粒子の担持形態を、また(B)は従来の触媒における触媒活性粒子の担持形態を、それぞれ概念的に示す図である。

【図2】この発明の触媒におけるPt粒子の担体による被覆率と加熱後のPt粒子の平均粒子径との関係を測定した結果を示す線図である。

【図3】この発明の触媒における触媒金属の担体による被覆率と窒素酸化物の50%浄化温度との関係を示す線図である。

【図4】この発明でPt粒子の上にRh粒子を担持させ※

\*果を表6に示してある。

【0097】

【表6】

10※た構造を概念的に示す図である。

【図5】この発明でPd粒子の周囲に炭酸バリウム層を形成した例を概念的に示す図である。

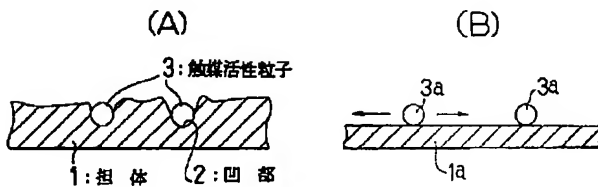
【図6】この発明の方法で沈殿の生成時間と触媒活性粒子の粒径との関係を示す線図である。

【図7】この発明でRh粒子の周囲にZrO<sub>2</sub>層を形成した例を概念的に示す図である。

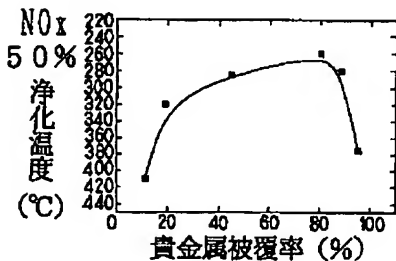
【符号の説明】

- 1 担体
- 2 凹部
- 3 触媒活性粒子
- 4, 7 Rh粒子
- 5 Pd粒子
- 6, 8 ZrO<sub>2</sub>層

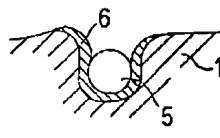
【図1】



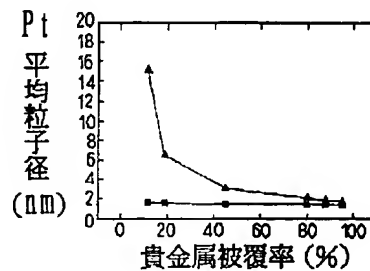
【図3】



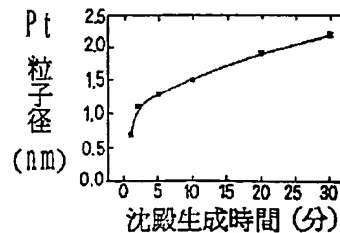
【図5】



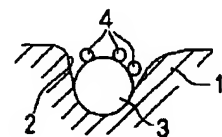
【図2】



【図6】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
		B 0 1 D	53/36 1 0 4 A
(72)発明者 田中 俊明		(72)発明者 井口 哲	
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動		愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動	
車株式会社内		車株式会社内	
		(72)発明者 若林 勝彦	
		福岡県福岡市東区香椎台 2 - 3 - 9	
		(72)発明者 岸田 昌浩	
		福岡県福岡市東区筥松 2 - 19 - 12 - 403	